BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

ORTHOCYMOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

R. GÜNTHER

AUS

MITTEL-EDLAU, PROVINZ SACHSEN.

FREIBURG IN BADEN.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0145

SEINEN LIEBEN ELTERN

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom **Verfasser.**

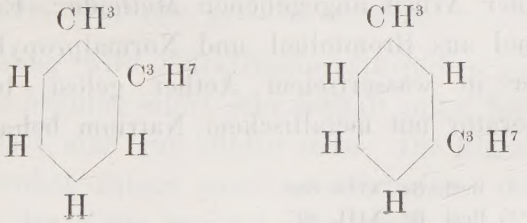
Die im nachfolgenden Aufsatz beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Herrn Prof. Dr. A. CLAUS ausgeführt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. WILLGERODT, für den mir jederzeit bereitwilligst mit Rath und That geleisteten Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

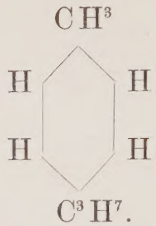
Mit dem Namen Cymol fassen wir eine Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe zusammen, die sich vom Benzol dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom durch den Methylrest CH^3, ein zweites durch den Propylrest C^3H^7 ersetzt ist, so dass die allgemeine Formel:

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C\ H^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

resultirt. Es sind die Cymole also als Methylpropylbenzole zu bezeichnen.

Da der Propylrest zum Methylrest drei verschiedene Stellungen einnehmen kann, so sind nach der Theorie auch drei verschiedene isomere Verbindungen möglich, nämlich der Propylrest in der Stellung 2, 3 oder 4 zum Methylrest in der Stellung 1:





Die Anzahl der Derivate verdoppelt sich noch dadurch, dass einmal der **Normalpropylrest,** das andere Mal der **Isopropylrest** eintreten kann.

Es sind die drei Cymole mit dem Normalpropylrest bekannt, und mehr oder weniger nebst den von ihnen sich ableitenden Derivaten untersucht.

Am längsten bekannt ist das p-Cymol, das zuerst aus dem im Cuminum cyminum fertig gebildeten römischen Kümmelöl, später auf synthetischem Wege dargestellt wurde. Das m-Cymol wurde von Claus und Stüsser*), das o-Cymol von Claus und Hansen**) dargestellt.

Unsere Kenntnisse der beiden letzteren sind noch ziemlich beschränkt, daher unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Claus, weitere Derivate des o-Cymol in Untersuchung zu ziehen.

Für die Darstellung des Kohlenwasserstoffes verfuhr ich im Grossen und Ganzen nach der von Hansen in seiner Arbeit angegebenen Methode: Er stellte das o-Cymol aus Bromtoluol und Normalpropylbromid dar, die er in wasserfreiem Aether gelöst, bei niederer Temperatur mit metallischem Natrium behandelte.

*) Berl. Br. XIII. 899.
**) Berl. Br. XIII. 897.

o-Bromtoluol.

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ Br \end{matrix}$$

Das o-Bromtoluol wurde aus o-Toluidin:

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N H^2 \end{matrix}$$

dargestellt.

Dasselbe wurde mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure eingedampft, um es so in das bromwasserstoffsaure Salz überzuführen; die erhaltenen Krystalle wurden getrocknet und mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dieses Salz wurde mittelst Salpetrigsäureäthyläther in die Diazoverbindung übergeführt.

Zu diesem Zwecke wurden die Krystalle in absoluten möglichst wasserfreiem Alkohol gelöst: Es ist nöthig wasserfreien Alkohol zu nehmen, da sich sonst die Diazoverbindung zersetzt und Phenole durch Eintritt der Hydroxylgruppe gebildet werden.

Zur Lösung wird Salpetrigsäureäthyläther gesetzt: Die Reaction beginnt sofort sehr lebhaft unter heftigem Sieden, so dass man gut kühlen muss. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, zuletzt ganz schwarzbraun. Ist die Reaction in der Kälte beendet, was nach kurzer Zeit

geschehen ist, so wird die Flüssigkeit zur Zersetzung der Diazoverbindung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zuerst nur schwach, solange noch Salpetrigsäureäthyläther entweicht — zuletzt stärker erhitzt.

Die Flüssigkeit bleibt dunkel gefärbt, was jedenfalls von sich nebenbei bildendem Phenol und Harzen herrührt.

Den Vorgang erklären folgende Gleichungen:

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N H_2 \end{matrix} + H Br = C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N H^2 H Br, \end{matrix}$$

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N H^2 H Br \end{matrix} + C^2 H^5 O N O =$$
$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N = N Br \end{matrix} + H^2 O + C^2 H^5 O H,$$

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ N = N\text{-}Br \end{matrix} \text{erwärmt} = C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 \\ Br \end{matrix} + 2 N.$$

Diese alkoholische Lösung des o-Bromtoluol wird nun in Wasser gegossen, wobei es sich als braunes Oel absetzt; dieses wird alsdann mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt, durch Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach zehn- bis zwölfmaligem Destilliren wird das o-Bromtoluol als farblose Flüssigkeit erhalten.

Orthocymol.

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} C\ H^3 \\ C^3 H^7. \end{matrix}$$

Zur Darstellung des o-Cymol wurde Aether in eine Kochflasche gebracht, dem nach der gewöhnlichen Methode alles Wasser entzogen war. Das Wasser muss vollständig entfernt sein, weil sich sonst beim Zusetzen von metallischem Natrium Wasserstoff in statu nascendi entwickelt, welcher aus dem Bromtoluol und Propylbromid unter Bildung von Bromwasserstoff das Bromatom herausnehmen und so Propan und Toluol liefern würde.

Zu dem Aether wird Natrium im Ueberschuss zugesetzt, dann der Kolben mit dem Rückflusskühler verbunden und das Bromtoluol und Propylbromid, letzteres ebenfalls im Ueberschuss, durch den Kühler eingegossen und mit Aether nachgespült.

Die Reaktion, deren Anfang sich dadurch bemerkbar macht, dass sich der Aether gelb, das Natrium blau färbt, tritt zuweilen nach kurzer Zeit, oft aber erst nach längerer Zeit ein, so dass ein Schwanken zwischen $^1/_4$ bis 3 Stunden beobachtet wurde.

Hat die Reaction einmal begonnen, so steigert sie sich rasch zu grosser Heftigkeit und die Flüssigkeit erhitzt sich so stark, dass der Aether anfängt zu sieden: Deshalb muss der Kolben mit Eis umgeben werden, um einen

ruhigen Verlauf der Reaction zu erlangen. Geht dieselbe zu heftig, so wird nur das Propylbromid angegriffen, während das Bromtoluol nicht mit in Reaction tritt, dasselbe geschieht auch bei zu starkem Abkühlen, in letzterem Falle hört die Reaction unter Umständen ganz auf.

Den Vorgang bezeichnet folgende Gleichung:

$$C^6 H^4 \begin{matrix} C H^3 \\ Br \end{matrix} + C^3 H^7 Br + 2 Na =$$

$$C^6 H^4 \begin{matrix} C H^3 \\ C^3 H^7 \end{matrix} + 2 Na Br$$

Nachdem die Einwirkung aufgehört hat, was gewöhnlich in circa 10 bis 12 Stunden der Fall ist, wird die ätherische Lösung von dem gebildeten Bromnatrium rasch abfiltrirt und letzteres mit wasserfreiem Aether ausgewaschen.

Es gelang aber meist nicht, auf diese Weise alles Oel auszuziehen und desshalb wurden alle Rückstände, bestehend aus Bromnatrium und metallischem Natrium, vorsichtig in Wasser eingetragen. Das Bromnatrium und Natrium lösen sich auf, während das Oel auf dem Wasser schwimmt. Es wird davon getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und mit dem oben erwähnten, ätherischen Filtrat zusammen weiter behandelt.

Von dem Filtrat wird der Aether abdestillirt. Es bleibt ein gelbes Oel zurück, das immer noch Spuren von unzersetztem Bromtoluol enthält. Um alles Brom

zu entfernen, wird das Oel von Neuem mit metallischen Natrium versetzt und am Rückflusskühler so lange auf eine Temperatur annähernd dem Schmelzpunkt des Natriums erhitzt, bis keine Spur von Brom mehr nachzuweisen ist; es sind dazu gewöhnlich 2 bis 3 Tage nöthig, da das Bromtoluol nur äusserst schwierig angegriffen wird.

Nun wird das Oel der fractionirten Destillation unterworfen:

Die Temperatur steigt dabei langsam auf 181—182°, wo sie einige Zeit constant bleibt. Nur der oberhalb dieser Temperatur übergehende Theil wird aufgefangen und der weiteren fractionirten Destillation unterworfen. Nach zehn- bis zwölfmaligem Fractioniren, zuletzt am Linnemann'schen Aufsatz, wird der Kohlenwasserstoff als eine leichte, farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischen Geruch erhalten: Er ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute ist auch beim vorsichtigsten Arbeiten eine im Ganzen geringe, sie bleibt weit hinter der nach der Theorie berechneten Menge zurück.

Der beim Fractioniren zurückgebliebene gelbe Rückstand wurde nun, nachdem er aus mehreren Darstellungen gesammelt war, für sich der weiteren Destillation unterworfen, die Temperatur stieg sehr langsam, bis bei 285—289° ein dickes, schweres, gelbes Oel überging, das höchstwahrscheinlich als Orthoditolyl anzusprechen ist. Es lässt sich annehmen, dass es sich beim Er-

hitzen des Bromtoluol mit Na bildet, indem aus je zwei Molekülen Bromtoluol die Bromatome austreten und sich die beiden Reste mit der freigewordenen Werthigkeit an einander lagern :

$$2\,C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\Br\end{matrix} + 2\,Na = \begin{matrix}C^6H^4CH^3\\|\\C^6H^4CH^3\end{matrix} + 2\,NaBr$$

Leider wurde der Körper noch nicht in genügender Menge erhalten, um ihn einer genauen Untersuchung unterwerfen zu können.

Oxydation des Orthocymol's.

1. Mit Salpetersäure.

Es ist zu erwarten, dass bei Anwendung dieses Oxydationsmittels zuerst nur die Propylgruppe angegriffen und dadurch das Cymol in die o-Toluylsäure übergeführt wird, wie auch Mann aus dem Methyläthylbenzol die o-Toluylsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat: Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels sollte die o-Toluylsäure in Phtalsäure übergeführt werden.

Hansen hat den Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure am Rückflusskühler 36 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die oxydirende Wirkung schien ihm jedoch nur eine geringe zu sein, und das Resultat war ein schweres gelbes Oel, das er mit kohlensaurem Natron behandelte.

Die Lösung schied beim Ansäuern mit Salzsäure Spuren eines krystallinischen Körpers aus, der sich als Terephtalsäure erwies. Andere beim Erkalten sich in geringer Menge ausscheidende Körper hatten den Schmelzpunkt von circa 100° C.; er hielt diese für o-Toluylsäure, deren Schmelzpunkt bei 102° liegt.

Ich machte den Versuch, mit Salpetersäure im eingeschmolzenem Rohr zu oxydiren. Das Cymol wurde mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 im Schiessofen 3 bis 4 Stunden auf 150° C. erhitzt. Das Oel war nach dieser Zeit ganz dickflüssig geworden und hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen. Der Druck in der Röhre war ein ganz bedeutender, so dass beim vorsichtigen Oeffnen durch die heftig herausströmenden Gase ein Theil der Flüssigkeit mit herausgeschleudert wurde. Es wurde nun das dicke Oel, das mit festen Körpern vermischt war, von der Flüssigkeit getrennt und das Oel in wenig Aether gelöst; es bleibt ein schmutziger, brauner Körper zurück. Dieser braune Rückstand wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht und, da eine schmierige Masse mit ungelöstem Barytsalz zurückblieb, heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus der wässerigen Lösung in geringer Menge kleine Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltrirt und heiss wieder gelöst und nun mit Salzsäure angesäuert. Es krystallisirten jetzt kleine farblose Nadeln aus, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich waren und gelöst saure Reaction zeigten. Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, zeigte sich, dass die Krystalle ohne zu schmelzen bei einer Temperatur von circa 350° C. sublimirten: Sie zeigten vollständig die Eigenschaften der Terephtalsäure.

Das Filtrat, aus dem beim Erkalten das Barytsalz der Terephtalsäure ausgefallen war, wurde nun ebenfalls mit Salzsäure angesäuert; es schieden sich in ganz geringer Menge Krystalle aus, die annähernd den Schmelzpunkt der

o-Toluylsäure zeigten, und auch als solche aufzufassen sind. Die Ausbeute war aber so gering, dass eine genauere Untersuchung unmöglich war.

Ich erhielt also bei dieser Manipulation dieselben Resultate, die auch Hansen bei seinen Versuchen erhalten hat.

Mehrere Röhren, die auf eine höhere Temperatur, auf circa 180—190° C. erhitzt wurden, explodirten im Ofen.

2. Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Ich unternahm es nun, den Kohlenwasserstoff mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu oxydiren. Das Gemisch wurde mit dem Kohlenwasserstoff mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt: Der Kühler wurde mit einer Flasche mit Barytwasser fest in Verbindung gesetzt, welche mit mehreren anderen, mit concentrirter Kalilauge gefüllten, Flaschen verbunden war, um den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft zu verhindern. Wird nun die Mischung erhitzt, so tritt sehr schnell eine starke Trübung des Barytwassers ein: ein Zeichen, dass Kohlensäure entwickelt wird. Nachdem die Mischung 4 Tage erhitzt war, liess die Kohlensäureentwicklung nach. Beim Erkalten schied sich jetzt ein weisses, amorphes Pulver aus; dasselbe wurde abfiltrirt und mit kohlensaurem Natrium behandelt, worin es sich vollständig auflöst. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert: dabei fiel ein undeutlich krystallinischer Körper

aus, der wieder vollständig die Eigenschaften der Terephtalsäure zeigte.

3. Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Lösung.

Zu diesem Versuche wurde der Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst, am Rückflusskühler erhitzt und die Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen zugesetzt: Die Reaktion geht sofort heftig unter Kohlensäureentwicklung vor sich.

Nachdem dieselbe beendet, wurde unter Eindampfen mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Chrom als Chromoxydhydrat ausfiel. Dies wurde abfiltrirt, das Filtrat vollständig eingedampft und dann in Salzsäure gelöst. Es blieb ein weisser, flockiger Niederschlag zurück, der leicht von kohlensaurem Natron aufgenommen wird. Er wurde durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt, und aus vielem heissem Wasser umkrystallisirt. Er fiel dabei in farblosen, feinen Nädelchen aus: Bei genauerer Untersuchung zeigte auch er wieder die Eigenschaften der Terephtalsäure.

Die salzsaure Lösung wurde nun noch mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers zeigten sich Spuren eines festen Körpers, die aber zu gering waren, um sie einer genauen Untersuchung unterwerfen zu können.

4. Oxydation mit übermangansaurem Kali.

Das Cymol wurde am Rückflusskühler erhitzt und dann die wässerige Lösung des übermangansauren Kali in kleinen Portionen zugesetzt.

Es tritt sofort eine sichtbare Einwirkung ein, indem sich Mangansuperoxyd als braunes Pulver abscheidet. Mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali wurde so lange fortgefahren, bis eine Einwirkung nicht mehr zu bemerken war. Die zuletzt noch im Ueberschuss zugesetzten Mengen von übermangansaurem Kali wurden mit einigen Tropfen Alkohol reducirt, und nun die klare alkalische Lösung abfiltrirt. Das Filtrat wurde unter Erwärmen mit Salzsäure sauer gemacht, wobei ziemlich beträchtliche Mengen Kohlensäure entwichen; zu gleicher Zeit fiel ein weisser amorpher Körper aus, der sich bei genauerer Untersuchung wieder als Terephtalsäure erwies.

Aus diesen Untersuchungen muss ich den Schluss ziehen, dass auch beim o-Cymol, wie bei den meisten Orthoderivaten, eine directe Oxydation zu Phtalsäure **nicht** stattfindet, sondern dass wir erst durch secundäre Reaktion Terephtalsäure erhalten. Es bildet sich als Zwischenprodukt Benzol, und in dieses treten zwei

Molecüle Kohlensäure unter Bildung zweier Carboxylgruppen ein. Diese zwei Carboxylgruppen folgen aber immer der Neigung, in die Parastellung zu einander zu treten. Und so entsteht auf secundärem Wege als Oxydations-Product die Terephtalsäure, aber auch diese nur in minimalen Mengen, da der grösste Theil des Kohlenwasserstoff's verbrannt wird.

Monobrom-o-Cymol.

Zur Darstellung des einfach gebromten Orthocymols fand ich folgende Methode als sich am besten empfehlend:

Die berechnete Menge Brom setze ich tropfenweis direct zum Kohlenwasserstoff: Das Brom wird sofort gelöst, indem die rothe Farbe verschwindet, während sich dichte Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickeln. Nachdem das Brom allmählich unter fortwährender Abkühlung zugegeben ist, bleibt die Reactionsmasse 24 Stunden an einem kühlen, vor dem directen Sonnenlicht geschützten, Orte stehen. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt, um das überschüssige Brom und die gelöste Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Das Bromproduct setzt sich dabei als dicke, gelbe Oelschicht am Boden des Gefässes ab und wird, nach öfterem Umschütteln, mittelst Scheidetrichter von der Kalilauge getrennt. Hierauf wird es noch mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, um die letzten Spuren der Kalilauge zu entfernen; dann trocknet man das Oel mit Chlorcalcium, kann es aber nicht gut direct durch fractionirte Destillation reinigen; denn es zeigte sich, dass dabei heftige Dämpfe von Bromwasserstoff entwickelt werden, was selbst nach einem vier- bis fünfmaligen Fractioniren nicht aufhört.

Die Entwicklung von Bromwasserstoff hat wahr-

scheinlich ihren Grund in der nach und nach erfolgenden Zersetzung eines Nebenproductes, in welchem das Brom in der Seitenkette angelagert ist, und welches bei jeder Destillation theilweise unverändert mit übergerissen wird.

Um dies Bromproduct zu entfernen, wurde das Oel mit concentrirter Kalilauge einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Oel setzt sich hierbei in der Vorlage unter dem Wasser ab, wird mittelst Scheidetrichter davon getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Jetzt kann die Verbindung der fractionirten Destillation bequem unterworfen werden; die Temperatur steigt langsam bis zu 240—241° C., wo sie constant bleibt. Der dann übergehende Theil wird der öfteren fractionirten Destillation unterworfen: Im Kolben bleibt stets eine schwarze harzartige Masse zurück.

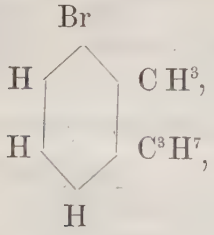
Auf diese Weise erhielt ich das Bromid als eine dem Cymol ähnlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit: Dieselbe siedet bei 240—241° C. (uncorr.), während das Monobrom-p-Cymol nach Landolph bei 228—229° C., das Monobrom-m-Cymol nach Stüsser bei 235—236° C. (uncorr.) siedet.

Die Ausbeute bei dieser Darstellungsweise ist im Ganzen als eine befriedigende zu bezeichnen.

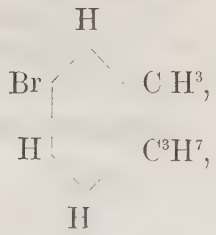
Welche Stellung das Bromatom einnimmt, darüber habe ich vor der Hand keine weiteren Untersuchungen anstellen können. Der Theorie nach ist die Möglichkeit

von 4 verschiedenen Isomeren gegeben, entsprechend den folgenden Formeln:

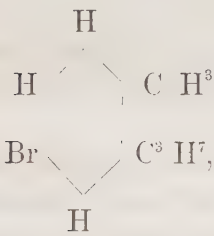
I.



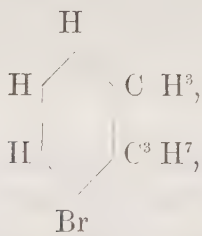
II.



III.



IV.



Der Beweis, dass nur **ein** Bromatom in der Verbindung enthalten ist, wird durch folgende Brombestimmungen und Elementaranalysen geliefert. Die Brombestimmungen wurden durch Glühen mit reinem halogenfreiem Aetzkalk vorgenommen, und das Brom als Bromsilber bestimmt:

	I.	II.
Substanz =	0,311 Grm.	= 0,245. Grm.
Ag Br =	0,277 „	= 0,213. „
Br =	0,118 „	= 0,092. „
	= 37,9 % Br.	= 37,2. % Br.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

Subst. = 0,196 Grm.

CO^2	= 0,406 „	H^2O	= 0,112 „
C	= 0,1108 „	H	= 0,0123 „
	= 56,58 % C.		= 6,34. % H.

Für die Formel C_{10} H_{13} Br wurde

berechnet:	gefunden:	
	1.	2.
C = 56,34 %	C = 56,58 %	—
H = 6,1 %	H = 6,34 %	—
Br = 37,56 %	Br = 37,90 %	37,2 %

Durch Einwirkung von mehr Brom scheint auch ein zweifach gebromtes Derivat leicht dargestellt werden zu können; doch wurde dasselbe noch nicht rein erhalten.

Orthocymol-sulfonsäuren.

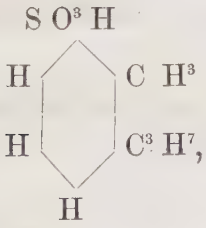
Wie die meisten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, so werden auch die drei isomeren Cymole von concentrirter Schwefelsäure leicht unter Bildung von Sulfonsäuren gelöst.

Diese Sulfonsäuren zeigen am besten in ihren Derivaten die Verschiedenheiten der einzelnen Isomeren.

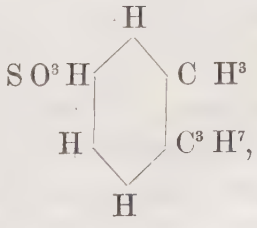
Die Sulfonsäuren des o-Cymol, sowie einige Salze derselben sind von Hansen bearbeitet, und so blieb mir nur übrig, noch einige weitere Salze darzustellen.

Je nach der Stellung der Sulfongruppe sind vier isomere Sulfonsäuren möglich:

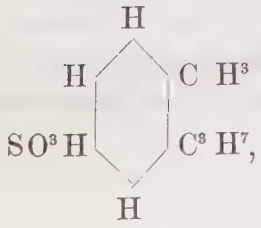
I.



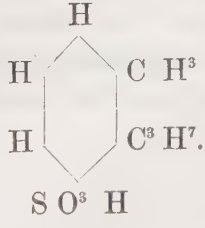
II.



III.



IV.



Es war aber bis jetzt nicht möglich, alle 4 Säuren darzustellen, sondern es entstehen beim directen Sulfoniren nur 2, von Hansen als α- und β-Sulfonsäure bezeichnet.

Die α-Sulfonsäure, deren Barytsalz in Wasser schwer löslich ist, entsteht hauptsächlich beim Sulfoniren in der Kälte, während bei Einwirkung der Schwefelsäure unter Erwärmen fast nur die β-Sulfonsäure entsteht, deren Barytsalz sich dadurch auszeichnet, dass es überaus leicht löslich in Wasser ist. Es ist sehr hygroskopisch und kann nur nach 2 — 3-wöchentlichem Stehen über Schwefelsäure so trocken erhalten werden, dass es sich zu Pulver zerreiben lässt.

Das Barytsalz der α-Sulfonsäure dagegen krystallisirt in grossen glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen leicht löslich sind. Die Krystallwasserbestimmung lieferte einen Gehalt von 3,13 % Wasser entsprechend einem Molecül. Es stimmt also mit dem von Hansen angegebenem überein.

Die freie α-Säure, die aus dem Barytsalz durch vorsichtiges Ausfällen des Baryt's mit Schwefelsäure dargestellt wurde, ist eine dicke, dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Auch die Säure des leicht löslichen Salzes, die β-Sulfonsäure ist eine dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit, die nicht in krystallisirter Form darzustellen war.

Von noch nicht beschriebenen Salzen habe ich die folgenden untersucht:

o-Cymol-α-sulfonsaurer Kalk.

$$\left\{C^6 H^3 \begin{cases} CH_3 \\ C^3 H^7 \\ SO^3 \end{cases}\right\}^2 Ca. + H^2 O.$$

Das Kalksalz der α-Sulfonsäure wurde auf folgende Weise dargestellt: Das Barytsalz wurde mit Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, und die freie Sulfonsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Das Kalksalz krystallisirt in feinen Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich sind.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde zur Krystallwasserbestimmung bis 150° C. erhitzt.

I.

0,5275 gr Substanz verloren
0,02 gr H^2O = 3,82 % H^2O.

II.

0,492 gr Substanz verloren
0,018 gr H^2O = 3,698 % H^2O.

Diese Zahlen ergeben 1 Mol. Wasser, denn für die Formel:

$$\left\{C^6 H^3 \begin{cases} C\ H^3 \\ C^3 H^7 \\ S\ O^3 \end{cases}\right\}^2 Ca + H^2 O$$

berechnet sich der Wassergehalt zu 3,73 %.

o-Cymol-β-sulfonsaures Natrium.

$$C^6 H^3 \begin{cases} C\ H^3 \\ C^3 H^7 \\ S\ O^3 Na. \end{cases}$$

Dies o-Cymol-β-sulfonsaure Natrium wurde aus dem Barytsalz durch vorsichtiges Umsetzen mit schwefelsaurem Natrium erhalten.

Die vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Lösung liefert beim Eindampfen eine dicke, zähe, fadenziehende Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte, die aber, über Schwefelsäure 14 Tage getrocknet, sich leicht zu einem Pulver zerreiben liess. Dasselbe ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Die Wasserbestimmungen lieferten keine sicheren Resultate, da das Salz zu sehr hygroskopisch ist.

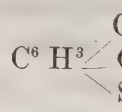
---

o-Cymol-β-sulfonsaures Kalium.

$$C^6 H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^3 H^7 \\ SO^3 K. \end{cases}$$

Dieses Salz wurde ebenfalls wie das vorige aus dem Barytsalz durch vorsichtiges Umsetzen mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es bildet ebenfalls eine zähe Masse beim Eindampfen, die selbst im Exsiccator über Schwefelsäure nicht so trocken erhalten werden konnte, dass sie zu einem Pulver hätte zerrieben werden können. Es enthielt das Salz immer noch Spuren von Feuchtigkeit, so dass eine Wasserbestimmung nicht möglich war.

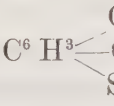
o-Cymol-$^{\alpha}$ und $^{\beta}$-sulfonsaures Silber.



Die Silbersalze versuchte ich aus dem Kalisalze durch Ausfüllen mit salpetersaurem Silber darzustellen: Es fällt direkt ein weisser Niederschlag aus, dieser ist aber nicht beständig, sondern färbt sich sofort am Licht dunkel. Es konnte desshalb keines der beiden Silbersalze rein erhalten werden.

---

o-Cymol-$^{\alpha}$-sulfonchlorid.



Hansen hat das Chlorid und Amid der o-Cymol-$^{\beta}$-Sulfonsäure dargestellt. Es blieb mir also noch übrig, das Chlorid und Amid der o-Cymol-$^{\alpha}$-Sulfonsäure darzustellen. Zu dem Zwecke verfuhr ich in derselben Weise, wie Hansen die $^{\beta}$-Verbindung dargestellt hat.

Das Barytsalz wurde in eine Reibschale gebracht, und nun die berechnete Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt und zusammengerieben. Eine Einwirkung ist erst nach längerem, heftigem Reiben bemerkbar. Die Masse nimmt allmäh-

lich eine teigartige, zuletzt halbflüssige Beschaffenheit an. Nachdem das Phosphorpentachlorid in geringem Ueberschuss zugesetzt war, wurde die Masse, die aus Chlorbarium, Phosphoroxychlorid, überschüssigem Phosphorpentachlorid und dem gebildeten Sulfonchlorid besteht, mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird, um alle Spuren des Chlorbarium und Phosphorpentachlorid daraus zu entfernen, mehrere Male mit Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt und dann mit Chlorcalcium vollständig entwässert. Letzteres ist nöthig, weil sonst beim Verdunsten des Aethers Wasser zurückbleiben, und dieses das Chlorid wieder zersetzen würde ; denn bei Gegenwart desselben würde unter Entwickelung von Salzsäure eine Hydroxylgruppe an Stelle des Chloratoms eintreten, und auf diese Weise die freie Säure zurückgebildet werden.

Ist der Aether ordentlich mit Chlorcalcium ausgeschüttelt, so dass man annehmen kann, dass er von Wasser frei ist, so lässt man denselben verdunsten. Es bleibt dann eine schmierige, dicke, braungefärbte Flüssigkeit zurück, die ähnlich, wie von Hansen für das o-Cymol-^{3}-sulfonchlorid angegeben ist, einen intensiven, hollunderblüthenartigen, zum Brechen reizenden Geruch besitzt.

Beim Erhitzen wird das Chlorid zersetzt, und da es auf keine Weise gelang, dasselbe in handlicherere Form überzuführen, so wurde auf die weitere, namentlich auf die analytische Untersuchung verzichtet. Den Vorgang bei der Bildung des Chlorid bezeichnet folgende Gleichung:

$$\left\{ C^6 H^3 \begin{cases} C\ H^3 \\ C^3 H^7 \\ S\ O^3 \end{cases} \right\}^2 Ba + 2\ P\ Cl^5 =$$

$$2\ C^6 H^3 \begin{cases} C\ H^3 \\ C^3 H^7 \\ S\ O^2\ Cl. \end{cases} + Ba\ Cl^2 + 2\ P\ O\ Cl^3.$$

In der Hoffnung, in dem α-Sulfamid einen zur Untersuchung geeigneteren Körper zu finden, wurde das Chlorid in das Amid übergeführt; und dieses geschah nach der üblichen Methode auf folgende Weise:

Das Chlorid wurde in wasserfreiem Aether gelöst und dann Ammoniakgas, das durch Aetzkalk vollständig getrocknet war, eingeleitet: Es scheidet sich dabei sofort ein weisser Körper, Chlorammonium, aus. Nach dem Abfiltriren desselben lässt man die ätherische Lösung eindunsten.

Es hinterbleibt hierbei das Amid als eine dicke, braune, fadenziehende Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber auf keine Weise in krystallinische Form überführbar.

Die Ausbeute bei der Darstellung sowohl des Chlorids wie des Amids ist jedoch eine so schlechte, dass ich noch nicht genug Material in reinem Zustande erhalten konnte, um genauere Untersuchungen anstellen zu können.

Oxydationsversuche mit der Cymol-β-Sulfonsäure.

Richard Meyer hat bei seinen Versuchen, in der aromatischen Reihe durch Oxydation direkt Hydroxylirung zu erlangen, folgende Resultate erhalten:

Er machte den ersten Versuch mit der Cuminsäure*) und wandte als Oxydationsmittel übermangansaures Kali an, und zwar fand die Oxydation in alkalischer Lösung statt: Das Resultat war eine Säure, welche ein Sauerstoffatom mehr enthielt als die Cuminsäure. Es musste also ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden sein, d. h. direkt durch Oxydation Hydroxylirung stattgefunden haben. Die Frage, an welcher Stelle, ob im Kern, ob in einer Seitenkette, die Hydroxylirung stattgefunden habe, war leicht zu beantworten. Er oxydirte die neu erhaltene Säure weiter, und gelangte zur Terephtalsäure. Es musste folglich die Hydroxylirung in der Seitenkette vor sich gegangen sein. Wäre die Hydroxylgruppe in den Benzolkern eingetreten, so hätte die weitere Oxydation zu einer Oxyterephtalsäure führen müssen:

$$C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ C^3 < \begin{matrix} H^6 \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \text{ giebt: } C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

*) Berl. Ber. XI. 1283.

während:

$$C^6H^3\begin{cases} COOH \\ OH \\ C^3H^7 \end{cases} = C^6H^3\begin{cases} COOH \\ OH \\ COOH \end{cases}$$ geben würde.

Da in der Cuminsäure die Isopropylgruppe enthalten ist, so setzte er voraus, dass das an das tertiäre Kohlenstoffatom angelagerte Wasserstoffatom der Hydroxylirung unterworfen wurde. Es ist überhaupt anzunehmen, dass nur das an ein tertiäres Kohlenstoffatom angelagerte Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann: denn bei den secundären und primären Kohlenstoffatomen würde jedenfalls mehr als ein Wasserstoffatom in Reaction gezogen werden und die Oxydation bis zur Keton-, Aldehyd- und Säure-Bildung weitergehen.

Die Richtigkeit dieser Annahme sucht Richard Meyer noch durch folgenden Versuch zu beweisen*): Er oxydirt Normalbuttersäure und Isobuttersäure: Nur aus letzterer, die ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, erhielt er eine Oxysäure, aus ersterer nur Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt.

Nun ging Richard Meyer daran, das p-Cymol, dessen innige Beziehungen zur Cuminsäure Kraut**) nachgewiesen hat, der gleichen Operation zu unterwerfen***). Er führte den Kohlenwasserstoff in das sulfonsaure Salz über und oxydirte dasselbe in gleicher

*) Berl. Ber. XI. 1787.
**) Liebigs Annalen 192, 222.
***) Berl. Ber. XIII. 1495.

Weise wie die Cuminsäure. Bei diesem Versuche wurde die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt, und in die Propylgruppe eine Hydroxylgruppe eingeführt, so dass eine Oxypropylsulfobenzoësäure resultirte:

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\SO^3H\end{cases} = C^6H^3\begin{cases}COOH\\C^3H^6OH\\SO^3H.\end{cases}$$

Da nun aber in diesem Falle im Cymol die Normalpropylgruppe enthalten ist, und wie oben gesagt, nur ein an ein tertiäres Kohlenstoffatom angelagertes Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann, so musste er hier eine molekulare Umlagerung annehmen: nämlich annehmen, dass die Normalpropylgruppe in die Isopropylgruppe übergegangen sei. Diese Annahme hat ihre volle Berechtigung, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass solche molekulare Umlagerungen sehr häufig stattfinden. Dass eine solche Umlagerung wirklich stattfindet, wird durch die Thatsache direct erwiesen, dass aus der Para-Isocymol-Sulfonsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali genau dieselbe Oxysulfonsäure erhalten wird.

Entsprechende Resultate lieferte die Oxydation des Metaisocymols.*)

Den gleichen Versuch mit der Sulfonsäure des o-Cymol anzustellen, war nun meine Aufgabe. Ich verfuhr dabei genau nach der von Richard Meyer angegebenen Methode.

Das Kalisalz der leicht löslichen Säure, mit der ich

*) Berl. Ber. XIV. 2391.

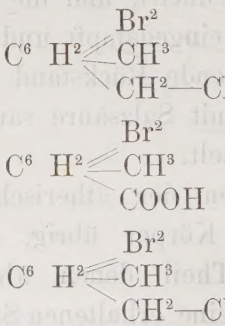
vorläufig den Versuch vornahm, wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht und nun das übermangansaure Kalium in ziemlich concentrirter Lösung in kleinen Portionen zugesetzt. Die Oxydation geht anfangs ziemlich schnell, später langsamer vor sich und muss zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade befördert werden. Als nach längerem Erwärmen eine Reduction des neu hinzugesetzen übermangansauren Kali nicht mehr stattfand, wurde die Oxydation als beendet angesehen, das überschüssige übermangansaure Kali mit etwas Alkohol reducirt, und die Lösung abfiltrirt. Das Filtrat wird eingedampft und mit Aether extrahirt, der dabei bleibende Rückstand wird dann wieder in Wasser gelöst, mit Salzsäure sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung bleibt ein krystallinischer Körper übrig, der Eigenschaften zeigt, die zum Theil denen ähnlich sind, welche Richard Meyer für seine erhaltenen Säuren angegeben hat, habe ich hier wirklich eine Oxypropylsulfonbenzoësäure, so muss auch hier eine moleculare Umlagerung stattgefunden haben, da in meinem o-Cymol die Normalpropylgruppe enthalten ist. Um aber einen über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers einen sichern und zuverlässigen Schluss ziehen zu können, müssen erst noch weitere und genauere Untersuchungen angestellt werden.

Auch folgenden interessanten Versuch behalte ich mir noch vor:

Bekanntlich wird bei der Oxydation des Bibromparacymol der Propylrest nicht vollständig zur Carboxylgruppe oxydirt, sondern nur das Endkohlenstoffatom dieser Seitenkette.

Es ist also aus:



nicht:

sondern:

erhalten worden.

Ich gedenke nun noch den Versuch anzustellen, ob auch bei meinem Monobromorthocymol die Oxydation in derselben Weise vor sich geht, ob also auch hier durch die Einführung des Bromatomes der Propylreste der Einwirkung oxydirender Mittel gegenüber haltbar gemacht wird.